

532,048

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有權機關  
國際事務局



(43) 国際公開日  
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2004/037835 A1**

(51) 国際特許分類7:	C07F 9/50, 11/00, C08F 4/646	(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO,Masayuki et al.) 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
(21) 国際出願番号:	PCT/JP2003/013169	
(22) 国際出願日:	2003年10月15日 (15.10.2003)	
(25) 国際出願の言語:	日本語	(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BE, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(26) 国際公開の言語:	日本語	
(30) 優先権データ: 特願 2002-308102		

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今本 有香  
(IMAMOTO,Yuka) [JP/JP]; 〒639-2147 奈良県北葛城  
郡新庄町新庄 6 Nara (JP). 花岡 秀典 (HANAOKA,Hi-  
denori) [JP/JP]; 〒565-0874 大阪府吹田市古江  
台 5-3-18-306 Osaka (JP). 東井 隆行 (HI-  
GASHII,Takayuki) [JP/JP]; 〒567-0841 大阪府茨木市  
疊田町 2-1-3-342 Osaka (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.);  
〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番  
33 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka  
(JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

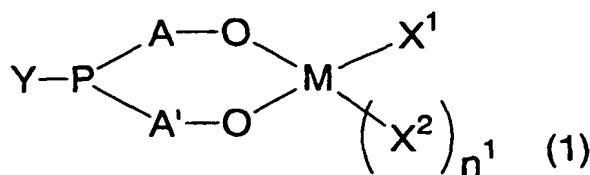
添付公開書類：  
国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCT gazetteの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

**(54) Title: TRANSITION METAL COMPLEXES AND POLYMERIZATION CATALYSTS**

(54) 発明の名称: 遷移金属錯体および重合用触媒

WO 2004/037835 A1



(1) wherein M is a Group 6 element of the periodic table; A and A' are each independently substituted or unsubstituted alkylene having 1 to 10 carbon atoms, or the like; Y is substituted or unsubstituted alkyl having 1 to 10 carbon atoms, or the like; X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are each independently hydrogen, halogeno, substituted or unsubstituted alkyl having 1 to 10 carbon atoms, amino disubstituted with C<sub>1-20</sub> hydrocarbyl, or the like; and n<sup>1</sup> is an integer of 0 to 3.

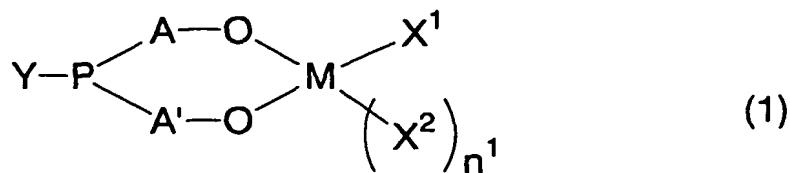
**(57) Abstract:** Transition metal complexes represented by the general formula (1); catalysts for olefin polymerization obtained by combining the transition metal complexes with organoaluminum compounds, aluminoxanes, or the like; polymerization catalysts further containing boron compounds in addition to the above components; and a process for the production of olefin polymers with the polymerization catalysts:

〔繞葉有〕



(57) 要約:

式(1)：



(式中、Mは元素の周期律表の第6族の元素を示し、AおよびA'は同一または相異なり、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキレン基等を表し、Yは置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基等を表し、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基等を表し、炭素原子数1～20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示し、n<sup>1</sup>は0～3の整数である。)で示される遷移金属錯体；該遷移金属錯体と、有機アルミニウムもしくはアルミニオキサン等を組合させてなるオレフィン重合用触媒；およびさらにホウ素化合物を組合せてなる重合触媒および重合触媒を用いるオレフィンの重合体の製造方法を提供するものである。

## 明細書

## 遷移金属錯体および重合用触媒

## 技術分野

5 本発明は遷移金属錯体、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の  
製造方法に関する。

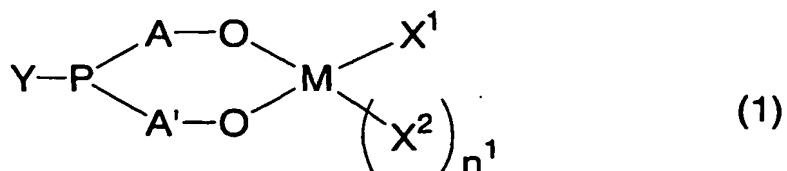
## 背景技術

WO 87/02370号公報には、2, 2'-チオビス(6-tert-  
10 プチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライドが、また特開平1  
0-218922号公報には、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(6-  
-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) (テトラヒドロフラン)チタ  
ニウムジクロライドがオレフィン重合体の触媒成分として用いられることが  
報告されている。しかしながら、これらの触媒は、その活性等が工業的には  
15 必ずしも満足の行くものではない。

## 発明の開示

本発明によれば、新規な遷移金属錯体から良好な活性を有するオレフィン重合用触媒が得られ、当該触媒を用いるオレフィンの重合方法によりオレフィンを工業的に有利に製造することができる。

すなわち、本発明は、式(1)：



(式中、Mは元素の周期律表の第6族の元素を示し、

25 A および A' は同一または相異なり、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキレン基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 18 のフェニレン基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 10 ~ 20 のナフチレン基または

置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリレン基であり、

5 Y は置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、または

置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリル基を示し、

10 X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、

15 置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、または

炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で 2 置換されたアミノ基を示し、

n<sup>1</sup> は 0 ~ 3 の整数である。) で示される遷移金属錯体；

当該遷移金属錯体と、下記化合物 (A) :

20 化合物 (A) : 下記化合物 (A<sub>1</sub>) ~ (A<sub>3</sub>) のいずれか、あるいはそれらの 2 つ以上の混合物

(A<sub>1</sub>) : 式 (E<sub>1</sub>)<sub>n</sub> A<sub>1</sub> (Z')<sub>(3-n)</sub> で示される有機アルミニウム化合物、

(A<sub>2</sub>) : 式 {-A<sub>1</sub> (E<sub>2</sub>) -O-}<sub>n</sub> で示される構造を有する環状の

25 アルミノキサン、

(A<sub>3</sub>) : 式 (E<sub>3</sub>) {-A<sub>1</sub> (E<sub>3</sub>) -O-}<sub>n</sub> A<sub>1</sub> (E<sub>3</sub>)<sub>n</sub> で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、E<sub>1</sub> ~ E<sub>3</sub> は同一または相異なり、炭素原子数 1 ~ 8 の炭化水素基を示し、Z' は同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を示し、

aは1、2または3を、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)を組合わせてなるオレフィン重合用触媒;

上記オレフィン重合用触媒にさらに下記化合物(B):

化合物(B): 下記化合物(B<sub>1</sub>)~(B<sub>3</sub>)のいずれか、あるいはそれ

5 らの2つ以上の混合物

(B<sub>1</sub>): 式 BQ<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>で表されるホウ素化合物、

(B<sub>2</sub>): 式 Z<sup>+</sup>(BQ<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>)<sup>-</sup>で表されるホウ素化合物、

(B<sub>3</sub>): 式(L-H)<sup>+</sup>(BQ<sub>1</sub>Q<sub>2</sub>Q<sub>3</sub>Q<sub>4</sub>)<sup>-</sup>で表されるホウ素化合物

10 (式中、Bは3価のホウ素原子であり、Q<sub>1</sub>~Q<sub>4</sub>は同一または相異なり、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1~20の炭化水素で置換されたシリル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基または炭素原子数1~20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示し、Z<sup>+</sup>は無機または有機のカチオンを表し、

15 Lは中性ルイス塩基を表す。)を組合わせてなるオレフィン重合用触媒、

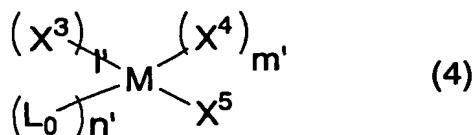
これらのオレフィン重合用触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法、さらに、式(3):



(式中、Y、AおよびA'は前記と同じ意味を表わす。)

で示される化合物と、式(4):

20



(式中、Mは元素の周期律表の第6族の元素を示し、

X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアルキルオキシ基、

5 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基または  
炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で 2 置換されたアミノ基を示し、

し。はエーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、またはオレフィンである中性配位子を示し、 $1'$ 、 $m'$  および  $n'$  はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整数を示す。) で示される遷移金属化合物とを反応させることを特徴とする式

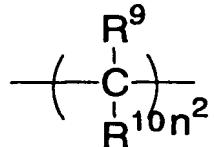
10 (1) の遷移金属錯体の製造方法、を提供するものである。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

式 (1)、(3) で示される化合物の A または A' で示される置換もしくは

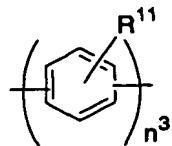
15 無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基としては、例えば、



( $R^9$  および  $R^{10}$  は、下記のとおりの置換基を表し、 $n^2$  は、1～10の整数である。)

で示される基が例示される。

式(1)、(3)で示される化合物のA、A'で示される置換もしくは無置換の炭素原子数6～18のフェニレン基としては、例えば、

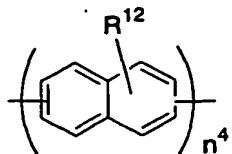


( $R^{ij}$ は下記のとおりの意味を表し、 $n^3$ は、1～3の整数である。)

で示される基が例示される。

式(1)、(3)で示される化合物のA、A'で示される置換もしくは無

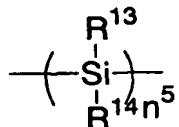
置換の炭素原子数 10 ~ 20 のナフチレン基としては、例えば、



( $\text{R}^{12}$ は、下記のとおりの置換基を表し、 $n^4$ は、1または2である。)

で示される基が例示される。

式(1)、(3)で示される化合物のA、A'で示される置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリレン基としては、例えば、



( $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ は下記のとおりの意味を表し、 $n^5$ は、1または2である。)

)

で示される基が例示される。

上記式において、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{14}$ は、同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシリル基、または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素置換シリル基を示す。 $n^2$ および $n^3$ は、好ましくは1または2である。

$\text{R}^9$  ~  $\text{R}^{14}$ における、ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が例示される。

$\text{R}^9$  ~  $\text{R}^{14}$ における無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -ブロピル基、イソブロピル基、 $n$ -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、 $n$ -ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、 $n$ -ヘキシリル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基が例示され、さらに置換された炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子もしくは塩素原子など

）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、炭化水素置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基等）および炭化水素置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基等）から選ばれる置換基で置換された炭素原子数1～10のアルキル基が例示され、その5具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロベンチル基、パーフルオロヘキシリル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。これらのうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、アミル基等が好ましく、さらに好ましい基は*tert*-ブチル基である。

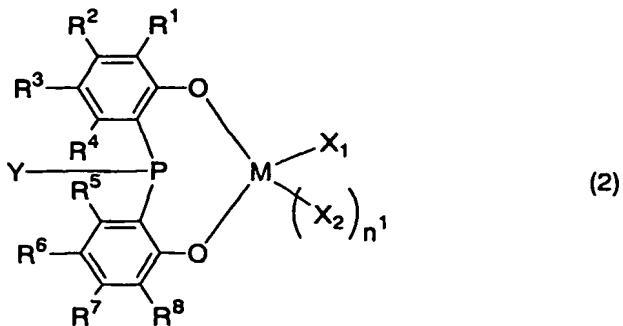
$R^9 \sim R^{14}$ において、無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基の具体15例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシリオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基等が例示される。置換された炭素原子数1～10のアルコキシ基としては、例えば、ハロゲン原子20（例えば、フッ素原子もしくは塩素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、炭化水素置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基等）および炭化水素置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基等）から選ばれる置換基で置換された炭素原子数1～10のアルコキシ基が例示される。置換されたアルコキシ基の具体例としては、例えば、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フルオロエトキシ基、ジフルオロエトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、パーフルオロブチルオキシ基、パーフルオロベンチルオキシ基、パーフルオロヘキシリオキシ基、パーフルオロ

オクチルオキシ基、パーカルオロデシルオキシ基、トリクロロメトキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシメトキシ基、ジメチルアミノメトキシ基、トリメチルシリルメトキシ基などが例示される。好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブロキシ基が示される。

5  $R^9 \sim R^{14}$ において、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基などの炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～20のアリール基等が例示される。

かかる炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリ-イソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基等が挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が例示される。置換された炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、その炭素原子数1～20の炭化水素基がハロゲン原子（例えば、フッ素原子）で置換されたものが例示される。

式（1）で示される遷移金属錯体の好ましい例として、 $A$ および $A'$ が置換もしくは無置換の炭素数6～18のフェニレン基が例示され、例えば、式（2）：



(式中、Mは元素の周期律表の第6族の元素を示し、Yは置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシリル基、または炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基を示し、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基または炭素原子数1～20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示し、n'は0～3の整数である。)

で示される遷移金属錯体が例示される。

式(2)で示される遷移金属錯体において、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>における、ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくは塩素原子が例示される。

R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>における無置換の炭素原子数1～10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシリル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-

デシル基が例示され、さらにこれらの炭素原子数 1～10 のアルキル基がハロゲン原子（好ましくはフッ素原子、もしくは塩素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、炭化水素置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基等）および炭化水素置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基等）から選ばれた置換基で置換された炭素原子数 1～10 のアルキル基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。これらのうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基等が好ましいものとして示され、さらに好ましくは tert-ブチル基が示される。

$R^1 \sim R^8$ において無置換の炭素原子数 1～10 のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基が例示される。置換された炭素原子数 1～10 のアルコキシ基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子もしくは塩素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、炭化水素置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基等）、炭化水素置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基等）で置換された炭素原子数 1～10 のアルコキシ基が例示される。

置換されたアルコキシ基の具体例としては、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フルオロエトキシ基、ジフルオロエトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロエトキシ基、ペン

タフルオロエトキシ基、バーフルオロプロポキシ基、バーフルオロブチルオキシ基、バーフルオロベンチルオキシ基、バーフルオロヘキシルオキシ基、バーフルオロオクチルオキシ基、バーフルオロデシルオキシ基、トリクロロメトキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシメトキシ基、ジメチルアミノメトキシ基、トリメチルシリルメトキシ基などが例示される。好ましいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブロトキシ基等が示される。

$R^1 \sim R^8$ において、無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基などの炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～20のアリール基等が例示される。

かかる炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*n*-プロピルシリル基、トリ-イソプロピルシリル基、トリ-*n*-ブチルシリル基、トリ-*sec*-ブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリ-*n*-ペンチルシリル基、トリ-*n*-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基等が挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、*tert*-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が例示される。置換された炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基の置換炭化水素基としてはその炭化水素基がハロゲン原子、例えば、フッ素原子で置換されたものが例示される。

式(1)、(2)または(3)で示される化合物のYは、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数

7～20のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素置換シリル基を示す。

Yにおいて、無置換の炭素原子数1～10のアルキル基の具体例としては  
5 メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、  
sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基  
、アミル基、n-ヘキシリル基、n-オクチル基、n-デシル基等が例示され  
、さらに置換された炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えば、アルコキシリル基（例えば、メトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）で置換された炭素原子数1～10のアルキル基が例示され、その  
10 具体例としては、メトキシメチル基、フェノキシメチル基などが例示される  
。これらのうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル  
基等が好ましいものとして示され、さらに好ましくはtert-ブチル基が  
示される。

15 Yにおいて、無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジフェニルメチル基  
、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、  
20 (2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、  
(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、  
(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メチル基、  
25 (2, 4, 6-トリメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、  
(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基

、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基等が例示され、置換された炭素原子数7～20のアラルキル基としては、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)から選ばれる基で置換された炭素原子数7～20のアラルキル基が例示され、その具体例としては、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基等が示される。好ましいアラルキル基としてはベンジル基が示される。

Yにおいて、無置換の炭素原子数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基等が例示される。置換された炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)で置換された炭素原子数6～20のアリール基が例示され、その具体例としては、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基などが示される。好ましいアリール基としては、フェニル基が示される。

Yで示される無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基などの炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～20のアリール基等が例示される。かかる炭素数1～20の炭化水素で置換されたシリル基としては、例えば、メチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリ-イソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリ-sec-ブチルシリル基、トリ-tert-ブチルシリル基、トリ-イソブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tri-n-ペンチルシリル基、tri-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの3置換シリル基等が挙げられ、置換された炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基の炭化水素基としては、例えば、その炭素原子数1～20の炭化水素基がアルコキシ基もしくはアリールオキシ基から選ばれる置換基で置換された炭素原子数1～20の炭化水素基が例示され、好ましくはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が例示される。

式(1)、(2)または(4)で示される化合物のMは元素周期律表の第6族の元素を示し、具体的にはクロム原子、モリブデン原子、タンクステン原子等が挙げられ、好ましくはクロム原子が例示される。

式(1)、(2)または(4)で示される化合物におけるX<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>で示される無置換の炭素原子数1～10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル

基が例示され、置換の炭素原子数 1～10 のアルキル基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子もしくは塩素原子等）、アルコキシリル基（例えば、メトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、炭化水素置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基等）、炭化水素置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基等）から選ばれる置換基で置換された炭素原子数 1～10 のアルキル基が例示され、その具体例としては、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシリル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基、トリクロロメチル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが例示される。これらのうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t* -ブチル基、アミル基等が好ましいものとして例示され、さらに好ましくはメチル基が例示される。

式（1）、（2）または（4）で示される化合物における  $X^1 \sim X^5$  における無置換の炭素原子数 7～20 のアラルキル基としては、ベンジル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基、ジフェニルメチル基、（2-メチルフェニル）メチル基、（3-メチルフェニル）メチル基、（4-メチルフェニル）メチル基、（2, 3-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 4-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 5-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 6-ジメチルフェニル）メチル基、（3, 4-ジメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 4-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 5-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 6-トリメチルフェニル）メチル基、（3, 4, 5-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 4, 6-トリメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル）メチル基、（2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル）メチル基、（ペンタメチルフェニル）メチル基、（エ

チルフェニル) メチル基、

(n-プロピルフェニル) メチル基、(イソプロピルフェニル) メチル基、(n-ブチルフェニル) メチル基、(sec-ブチルフェニル) メチル基、(tert-ブチルフェニル) メチル基、(n-ペンチルフェニル) メチル基、(ネオペンチルフェニル) メチル基、(n-ヘキシルフェニル) メチル基、(n-オクチルフェニル) メチル基、(n-デシルフェニル) メチル基、(n-ドデシルフェニル) メチル基等が例示され、置換された炭素原子数7～20のアラルキル基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子もしくは塩素原子等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、炭化水素置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基等)、炭化水素置換シリル基(例えば、トリメチルシリル基等)で置換された炭素原子数7～20のアラルキル基が例示され、その具体例としては、(フルオロフェニル) メチル基、(ジフルオロフェニル) メチル基、(ペンタフルオロフェニル) メチル基、(クロロフェニル) メチル基、(メトキシフェニル) メチル基、(フェノキシフェニル) メチル基、(ジメチルアミノフェニル) メチル基、(トリメチルシリルフェニル) メチル基などが例示される。好ましいアラルキル基としてはベンジル基が例示される。

式(1)、(2)または(4)で示される化合物X<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>における無置換の炭素原子数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-

*t*-ブチルフェニル基、*n*-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、*n*-ヘキシルフェニル基、*n*-オクチルフェニル基、*n*-デシルフェニル基、*n*-ドデシルフェニル基、*n*-テトラデシルフェニル基等が例示される。置換された炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、炭化水素置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基等）、炭化水素置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基等）から選ばれる置換基で置換された炭素原子数6～20のアリール基が例示され、その具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-トリメチルシリルフェニル基などが例示される。好ましいアリール基としては、フェニル基が例示される。

式(1)、(2)または(4)で示される化合物にX<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>における無置換の炭素原子数1～10のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、*t*er*t*-ブトキシ基、*n*-ベンチルオキシ基、ネオベンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基が例示される。置換された炭素原子数1～10のアルコキシル基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子もしくは塩素原子等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、炭化水素置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基等）、炭化水素置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基等）から選ばれる置換基で置換されたものが例示され、その具体例としては、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、フルオロエトキシ基、ジフルオロエトキシ基、トリフルオロエトキシ基、テトラフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロプロポキシ基、

パーフルオロブチルオキシ基、パーフルオロベンチルオキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、パーフルオロデシルオキシ基、トリクロロメトキシ基、メトキシメトキシ基、フェノキシメトキシ基、ジメチルアミノメトキシ基、トリメチルシリルメトキシ基などが例示される。好ましい置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブロトキシ基が示される。

式 (1)、(2) または (4) で示される化合物に  $X^1 \sim X^5$  における無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基、ジフェニルメトキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(n-ペンチルフェニル)メトキシ基、(ネオペンチルフェニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、(n-ドデシルフェニル)メトキシ基が例示され、置換された炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基としては、例えば、ハロゲン原子 (例えば、塩素原子もしくはフッ素原子等)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ基等)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ

基等)、炭化水素置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基等)および炭化水素置換シリル基(例えば、トリメチルシリル基等)から選ばれる置換基で置換されたものが例示され、その具体例としては、(フルオロフェニル)メチル基、(ジフルオロフェニル)メチル基、(ペンタフルオロフェニル)メチル基、(クロロフェニル)メチル基、(メトキシフェニル)メチル基、(フェノキシフェニル)メチル基、(ジメチルアミノフェニル)メチル基、(トリメチルシリルフェニル)メチル基などが例示される。好ましいアラルキルオキシ基としてはベンジルオキシ基が例示される。

式(1)、(2)または(4)で示される化合物にX<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>における無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基が例示される。置換された炭素原子数6～20のアリールオキシ基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、塩素原子もしくはフッ素原子等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、炭化水素置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基等)、炭化水素置換シリル基(例えば、トリメチルシリル基等)から選ばれる置換基で置換されたものが例示され、その具体例としては、2-フ

ルオロフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、4-フルオロフェノキシ基、3,5-ジフルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、2-メトキシフェノキシ基、3-メトキシフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-フェノキシフェノキシ基、4-ジメチルアミノフェノキシ基、4-トリメチルシリルフェノキシ基などが例示される。より好ましい置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。

式(1)、(2)または(4)で示される化合物にX<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>における炭素原子数1～20の炭化水素で2置換されたアミノ基における炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基などの炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素原子数6～20のアリール基等が例示される。かかる炭素数1～20の炭化水素で置換されたアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、ジ-sec-ブチルアミノ基、ジ-tert-ブチルアミノ基、ジ-イソブチルアミノ基、tert-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-n-ヘキシルアミノ基、ジ-n-オクチルアミノ基、ジ-n-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が示される。

式(1)、(2)または(4)で示される化合物にX<sup>1</sup>～X<sup>5</sup>におけるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子が例示される。

し。で示される中性配位子とは、エーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、オレフィンなどの中性官能基を有する分子が挙げられ、分子内に複数箇所の配位官能基を有していてもよい。

かかる中性配位子としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテ

ル、メチル *tert*-ブチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、メチル *tert*-ブチルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、エチレンジチオール ジメチルスルフィド、エチレンジチオール 5 ジエチルスルフィド、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ビリジン、2, 2'-ビビリジン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ-*tert*-ブチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、ビス(ジフェニルホス 10 フィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、オクテン、オクタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン等が例示される。

式(1)で示される遷移金属錯体の具体例としては、例えば、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビスフェノキシクロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(4-メチルフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(4, 6-ジメチルフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(4-*tert*-ブチル-6-メチルフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(4-メトキシフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(6-ブロモフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (フェニルホスフィド)ビス(6-トリメチルシリルフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (メチルホスフィド)ビスフェノキシクロミウムクロライド、2, 2'- (メチルホスフィド)ビス(4-メチルフェノキシ)クロミウムクロライド、2, 2'- (メチルホスフィド)ビス(4, 6-ジメチルフェノキシ)



シクロヘキシルホスフィド) ピス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (シクロヘキシルホスフィド) ピス (4-メトキシフェノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (シクロヘキシリホスフィド) ピス (6-ブロモフェノキシ) クロミウムクロライド、2,  
5 2'- (シクロヘキシリホスフィド) ピス (6-トリメチルシリルフェノキシ) クロミウムクロライド、2,  
2'- (ベンジルホスフィド) ピスフェノキシクロミウムクロライド、  
2, 2'- (ベンジルホスフィド) ピス (4-メチルフェノキシ) クロミウム  
クロライド、2, 2'- (ベンジルホスフィド) ピス (4, 6-ジメチルフェ  
10 ノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (ベンジルホスフィド) ピス (4-tert-ブチル-6-メチルフェノキシ) クロミウムクロライド、2,  
2'- (ベンジルホスフィド) ピス (6-tert-ブチル-4-メチルフェ  
ノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (ベンジルホスフィド) ピス (4  
, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'-  
15 (ベンジルホスフィド) ピス (4-メトキシフェノキシ) クロミウムクロラ  
イド、2, 2'- (ベンジルホスフィド) ピス (6-ブロモフェノキシ) クロ  
ミウムクロライド、2, 2'- (ベンジルホスフィド) ピス (6-トリメチル  
シリルフェノキシ) クロミウムクロライド、  
2, 2'- (トリメチルシリルホスフィド) ピスフェノキシクロミウムクロ  
20 ライド、2, 2'- (トリメチルシリルホスフィド) ピス (4-メチルフェノ  
キシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (トリメチルシリルホスフィド) ピ  
ス (4, 6-ジメチルフェノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (トリ  
メチルシリルホスフィド) ピス (4-tert-ブチル-6-メチルフェノ  
キシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (トリメチルシリルホスフィド) ピ  
25 ス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロミウムクロライド  
, 2, 2'- (トリメチルシリルホスフィド) ピス (4, 6-ジ-tert-ブ  
チルフェノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'- (トリメチルシリルホ  
スフィド) ピス (4-メトキシフェノキシ) クロミウムクロライド、2, 2'  
- (トリメチルシリルホスフィド) ピス (6-ブロモフェノキシ) クロミウ

ムクロライド、2, 2'- (トリメチルシリルホスフィド) ビス (6-トリメチルシリルフェノキシ) クロミウムクロライドなどが例示され、さらに上記例示化合物において、クロミウムをモリブデナム、タンクス滕に変換した化合物、クロライドをプロマイド、アイオダイド、メトキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、ジメチルアミド、エチルアミド、メチル、トリメチルシリルメチルに変換した化合物などが同様に例示される。

式 (3) で示される化合物は、特開平9-104691号公報に記載の方法に準じて製造できる。

式 (3) で示される化合物としては、例えば、

10 ビス (ヒドロキシメチル) メチルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) イソプロピルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) エチルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) -n-プロピルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) -n-ブチルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) -t-ブチルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) ベンジルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) フェニルホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) メシチルホスфин、  
15 ビス (ヒドロキシメチル) (3-クロロフェニル) ホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) (トリメチルシリル) ホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) (ジフェニルメチルシリル) ホスфин、ビス (ヒドロキシメチル) (ジメチルフェニルシリル) ホスфин、  
20 ビス (2-ヒドロキシエチル) メチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) イソプロピルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) エチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) -n-プロピルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) -n-ブチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) -t-ブチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) ベンジルホスфин、  
25 ビス (2-ヒドロキシエチル) フェニルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) メシチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) (3-クロロフェニル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) (トリメチルシリル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) (ジフェニルメチルシリル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチル) (ジメチルフェニルシリル) ホスфин、

ルシリル) ホスフィン、

ビス (3-ヒドロキシプロピル) メチルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) イソプロピルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) エチルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) -n-プロピルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) -n-ブチルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) -tert-ブチルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) ベンジルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) フェニルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) メチルホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) (3-クロロフェニル) ホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) (トリメチルシリル) ホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) (ジフェニルメチルシリル) ホスフィン、ビス (3-ヒドロキシプロピル) (ジメチルフェニルシリル) ホスフィン、

ビス (1-ヒドロキシエチル) メチルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) イソプロピルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) エチルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) -n-プロピルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) -tert-ブチルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) ベンジルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) フェニルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) メチルホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) (3-クロロフェニル) ホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) (トリメチルシリル) ホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) (ジフェニルメチルシリル) ホスフィン、ビス (1-ヒドロキシエチル) (ジメチルフェニルシリル) ホスフィン、

ビス (2-ヒドロキシエチレニル) メチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) イソプロピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) エチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) -n-プロピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) -n-ブチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) -tert-ブチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) ベンジルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシエチレニル)

チレニル) フェニルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) メチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) (3-クロロフェニル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) (トリメチルシリル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) (ジフェニルメチルシリル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシエチレニル) (ジメチルフェニルシリル) ホスфин、

ビス (3-ヒドロキシプロペニル) メチルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) イソプロピルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) エチルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) -n-プロピルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) -n-ブチルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) -tert-ブチルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) ベンジルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) フェニルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) メチルホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) (3-クロロフェニル) ホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) (トリメチルシリル) ホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) (ジフェニルメチルシリル) ホスфин、ビス (3-ヒドロキシプロペニル) (ジメチルフェニルシリル) ホスфин、

ビス (2-ヒドロキシフェニル) メチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) イソプロピルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) エチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) -n-プロピルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) -n-ブチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) -tert-ブチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) ベンジルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) フェニルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) メチルホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) - (3-クロロフェニル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) - (トリメチルシリル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) - (ジフェニルメチルシリル) ホスфин、ビス (2-ヒドロキシフェニル) - (ジメチルフェニルシリル) ホスфин、

ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）イソプロピルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）エチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）-n-プロピルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）-n-ブチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）-tert-ブチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）ベンジルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フェニルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）（3-クロロフェニル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）（トリメチルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）（ジフェニルメチルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）（ジメチルフェニルシリル）ホスフィン、

ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）イソプロピルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）エチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-n-プロピルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-n-ブチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-tert-ブチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）ベンジルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）フェニルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）（3-クロロフェニル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）（トリメチルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）（ジフェニルメチルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）（ジメチルフェニルシリル）ホスフィン、

ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）（ジフェニルメチルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）（ジメチルフェニルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）イソプロピルホスフィン、

ン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）エチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）-*n*-プロピルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）-*n*-ブチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）-*t*-ブチルホスフィン、  
5 ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）ベンジルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）フェニルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）（3-クロロフェニル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）（トリメチルシリル）ホスフィン、  
10 ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）（ジフェニルメチルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチルフェニル）（ジメチルフェニルシリル）ホスフィン、  
ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）イソプロピルホスフィン、  
15 ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）エチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）-*n*-プロピルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）-*n*-ブチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）-*t*er*t*-ブチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）-*t*er*t*-ブチルホスフィン、  
20 ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）ベンジルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）フェニルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）（3-クロロフェニル）ホスフィン、  
ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）（トリメチルシリル）ホスフィン、  
25 ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）（ジフェニルメチルシリル）ホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-5-*t*er*t*-ブチルフェニル）（ジメチルフェニルシリル）ホスフィン、  
ビス（2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル）メチルホスフィン、ビス（2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル）イソプロ

ピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル)  
エチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル)  
-n-プロピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル)  
-n-ブチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-  
5 メチルフェニル)-tert-ブチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-  
ブチル-5-メチルフェニル)-tert-ブチルホスフィン、ビス (2-  
ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル) ベンジルホスフィン、ビス  
(2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル) フェニルホスフィン  
、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル) メチルホス  
フィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル) (3-  
10 クロロフェニル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メ  
チルフェニル) (トリメチルシリル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-  
3-ブチル-5-メチルフェニル) (ジフェニルメチルシリル) ホスフィン  
、ビス (2-ヒドロキシ-3-ブチル-5-メチルフェニル) (ジメチルフ  
エニルシリル) ホスフィン、  
15 ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル) メチルホスフ  
ィン、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル) イソプロ  
ピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル)  
エチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェ  
ニル)-n-プロピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-  
20 メチルフェニル)-n-ブチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-5-  
ブチル-3-メチルフェニル)-tert-ブチルホスフィン、ビス (2-  
ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル) ベンジルホスフィン、ビス  
(2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル) フェニルホスフィン  
、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル) メチルホス  
フィン、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル) (3-  
25 クロロフェニル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メ  
チルフェニル) (トリメチルシリル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-  
5-ブチル-3-メチルフェニル) (ジフェニルメチルシリル) ホスフィン  
、ビス (2-ヒドロキシ-5-ブチル-3-メチルフェニル) (ジメチルフ

エニルシリル) ホスフィン、

ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メトキシフェニル)メチルホス  
フィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メトキシフェニル)イソ  
プロピルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メトキシフェニル)エチルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メト  
5 キシフェニル)-n-プロピルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メ  
チル-5-メトキシフェニル)-n-ブチルホスフィン、ビス(2-ヒドロ  
キシ-3-メチル-5-メトキシフェニル)-tert-ブチルホスフィン  
、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メトキシフェニル)ベンジルホ  
スフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メトキシフェニル)フ  
10 ェニルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メトキシフェ  
ニル)メチルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メト  
キシフェニル)(3-クロロフェニル)ホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ  
-3-メチル-5-メトキシフェニル)(トリメチルシリル)ホスフィン、  
ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メトキシフェニル)(ジフェニル  
15 メチルシリル)ホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-メト  
キシフェニル)(ジメチルフェニルシリル)ホスフィン、

ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)メチルホスフィ  
ン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)イソプロピル  
ホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)エチ  
20 ルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)-  
n-プロピルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェ  
ニル)-n-ブチルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリ  
ルフェニル)-tert-ブチルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチ  
25 ルシリルフェニル)ベンジルホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ  
-3-トリメチルシリルフェニル)フェニルホスフィン、ビス(2-ヒド  
ロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)メチルホスフィン、ビス(2-  
ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)(3-クロロフェニル)ホス  
フィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェニル)(トリメ  
チルシリル)ホスフィン、ビス(2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフ

エニル) (ジフェニルメチルシリル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3-トリメチルシリルフェニル) (ジメチルフェニルシリル) ホスフィン、  
ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) メチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) イソプロピルホスフィン、  
5 ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) エチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) -n-プロピルホスフィン、  
ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) -n-ブチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) -t e r t -ブチルホ  
スフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) ベンジルホス  
10 フィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) フェニルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) メチルホスフィン、  
ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) (3-クロロフェニル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) (トリ  
メチルシリル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル) (ジフェニルメチルシリル) ホスフィン、  
15 ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) メチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) イソプロピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル)  
エチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) -n-プロピルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) -n-ブチルホス  
20 フィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) -t e r t -ブチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) ベンジルホスフィン、  
ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) フェニルホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) メチルホスフィン、ビス (2-ヒドロキ  
25 シ-1-ナフチル) (3-クロロフェニル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) (トリメチルシリル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキ  
シ-1-ナフチル) (ジフェニルメチルシリル) ホスフィン、ビス (2-ヒドロキシ-1-ナフチル) (ジメチルフェニルシリル) ホスフィン、  
ビス (1-ヒドロキシ-2-ナフチル) メチルホスフィン、ビス (1-ヒ

ドロキシ-2-ナフチル) イソプロピルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル) エチルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル)-n-プロピルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル)-n-ブチルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル)-tert-  
5 ブチルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル) ベンジルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル) フェニルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル) メチルホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル) (3-クロロフェニル) ホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル) (トリメチルシリル) ホスфин、ビス(1-ヒドロ  
10 キシ-2-ナフチル) (ジフェニルメチルシリル) ホスфин、ビス(1-ヒドロキシ-2-ナフチル) (ジメチルフェニルシリル) ホスфин、  
ビス(ジメチルシラノール) メチルホスфин、ビス(ジメチルシラノール) イソプロピルホスфин、ビス(ジメチルシラノール) エチルホスфин、  
ビス(ジメチルシラノール)-n-ブロピルホスфин、ビス(ジメチルシラノール)-  
15 ルシラノール)-n-ブチルホスфин、ビス(ジメチルシラノール)-tert-ブチルホスфин、ビス(ジメチルシラノール) ベンジルホスфин、  
ビス(ジメチルシラノール) フェニルホスфин、ビス(ジメチルシラノール) メチルホスфин、ビス(ジメチルシラノール) (3-クロロフェニル) ホスфин、  
ビス(ジメチルシラノール) (トリメチルシリル) ホ  
20 スфин、ビス(ジメチルシラノール) (ジフェニルメチルシリル) ホスфин、  
ビス(ジメチルシラノール) (ジメチルフェニルシリル) ホスфин  
、  
ビス(メチルフェニルシラノール) メチルホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール) イソプロピルホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール) エチルホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール)-n-ブロピル  
25 ホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール)-n-ブチルホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール)-tert-ブチルホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール) ベンジルホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール) フェニルホスфин、  
ビス(メチルフェニルシラノール) メチルホスфин、ビス(メチルフェニルシラノール) メチルフェニルシラノール) メチ

ルホスフィン、ビス（メチルフェニルシラノール）（3-クロロフェニル）  
ホスフィン、ビス（メチルフェニルシラノール）（トリメチルシリル）ホス  
フィン、ビス（メチルフェニルシラノール）（ジフェニルメチルシリル）ホ  
スフィン、ビス（メチルフェニルシラノール）（ジメチルフェニルシリル）

5 ホスフィン、

ビス（ジフェニルシラノール）メチルホスフィン、ビス（ジフェニルシラ  
ノール）イソプロピルホスフィン、ビス（ジフェニルシラノール）エチルホ  
スフィン、ビス（ジフェニルシラノール）-n-プロピルホスフィン、ビス  
（ジフェニルシラノール）-n-ブチルホスフィン、ビス（ジフェニルシラ  
10 ノール）-tert-ブチルホスフィン、ビス（ジフェニルシラノール）ベ  
ンジルホスフィン、ビス（ジフェニルシラノール）フェニルホスフィン、ビ  
ス（ジフェニルシラノール）メシチルホスフィン、ビス（ジフェニルシラノ  
ール）（3-クロロフェニル）ホスフィン、ビス（ジフェニルシラノール）  
（トリメチルシリル）ホスフィン、ビス（ジフェニルシラノール）（ジフェ  
15 ニルメチルシリル）ホスフィン、ビス（ジフェニルシラノール）（ジメチル  
フェニルシリル）ホスフィン。

また、式（4）で示される遷移金属化合物としては、トリクロロクロミウ  
ム、トリクロロクロミウム-3テトラヒドロフラン錯体、トリス（ビス[トリ  
メチルシリル]メチル）クロミウム、ジメシチルクロミウム テトラヒドロフ  
20 ラン錯体、ジメシチルクロミウム 3テトラヒドロフラン錯体、トリメシチ  
ルクロミウム テトラヒドロフラン錯体、クロミウム（II） アセチルアセ  
トナート、ビス（トリフルオロアセトキシ）クロミウム、トリス（トリフル  
オロアセトキシ）クロミウム、

トリクロロモリブデナム、ペンタクロロモリブデナム、モリブデンアセテ  
ート、トリアリルクロロモリブデナム、メチレントリカルボニルモリブデ  
25 ナム、テトラカルボニル[(1,2,5,6)-1,5-シクロオクタジエン]モリ  
ブデナム、

四塩化タンクス滕、六塩化タンクス滕、メチレンタンクス滕トリ  
カルボニル、テトラベンジルタンクス滕、テトラメチルタンクス滕、ペ

ンタメチルタンクスチル、ベンジルテトラクロロタンクスチル、フェニルトリクロロタンクスチル、トリメチルクロロタンクスチル、トリス(ビス[トリメチルシリル]メチル)タンクスチルなどが例示される。

式(1)で示される遷移金属錯体は、例えば、式(3)で示される化合物と、式(4)で示される遷移金属化合物とを反応させることにより得られる。

式(3)で示される化合物と式(4)で示される遷移金属化合物のモル比は特に限定されないが、1:0.1から1:10の範囲が好ましく、さらに好ましくは1:0.5から1:2の範囲である。

反応に際しては、必要により塩基が用いられる。かかる塩基としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムトリメチルシリルアセチリド、リチウムアセチリド、トリメチルシリルメチルリチウム、ビニルリチウム、フェニルリチウム、アリルリチウムなどの有機リチウム化合物といった有機アルカリ金属化合物などが挙げられ、その使用量は式(3)で示される化合物に対して通常0.5~5モル倍の範囲である。

上記反応は通常、反応に対して不活性な溶媒中で行われる。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサメチルホスホリックアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどの極性溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒といった非プロトン性溶媒などが例示される。かかる溶媒はそれぞれ単独もしくは2種以上を混合して用いられ、その使用量は式(2)で示される化合物に対して通常、1~200重量倍、好ましくは3~50重量倍の範囲である。

上記反応の順序は特に限定されないが、通常、溶媒、式(3)で示される化合物に必要に応じて塩基を加えたのち式(4)で示される遷移金属化合物

を加えることによって行うことができる。反応温度は通常、-100℃以上溶媒の沸点以下、好ましくは-80~100℃程度の範囲である。

得られた反応混合物から通常の方法、例えば生成した沈殿を濾別後、濾液を濃縮して固体を析出させるなどの手法により、式(1)で示される遷移金属錯体を取得することができる。

式(3)で示される化合物と式(4)で示される遷移金属化合物との反応により得られる式(1)で示される遷移金属錯体は、反応溶液から精製することなく重合に用いることもできる。

かくして製造される式(1)で示される遷移金属錯体は、化合物(A)、あるいはさらに化合物(B)を、重合時に任意の順序で仕込み使用することができるが、またそれらの任意の化合物の組合せを予め接触させて得られた反応物を用いることもできる。

#### 〔化合物(A)〕

本発明において用いられる化合物(A)としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。化合物(A)の好ましいものとしては、化合物(A<sub>1</sub>)~(A<sub>3</sub>)のいずれか、あるいはそれらの2つ以上の混合物が例示される。

式: (E<sub>1</sub>)<sub>n</sub> A<sub>1</sub> (Z')<sub>(3-n)</sub> で示される有機アルミニウム化合物(A<sub>1</sub>)の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウム

ハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が例示される。

式： { $-A_1(E_2)-O-$ }<sub>b</sub> で示される構造を有する環状のアルミニノキサン ( $A_2$ ) または、式： ( $E_3$ ) { $-A_1(E_3)-O-$ }<sub>b</sub>  $A_1(E_3)$  で示される構造を有する線状のアルミニノキサン ( $A_3$ ) における、  $E_2$  または  $E_3$  の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。  $b$  は 2 以上の整数であり、  $c$  は 1 以上の整数である。好ましくは、  $E_2$  または  $E_3$  としてはメチル基、イソブチル基が挙げられ、  $b$  は 2 ~ 40、  $c$  は 1 ~ 40 程度である。

上記のアルミニノキサンは各種の方法で造られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて造ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて造る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて造る方法が例示できる。

本発明において用いられる化合物 (B) としては、

(B<sub>1</sub>)、(B<sub>2</sub>)、(B<sub>3</sub>) で表されるホウ素化合物のいずれか、あるいはそれらの 2 つ以上の混合物が例示される。

式：  $BQ_1Q_2Q_3$  で表されるホウ素化合物 (B<sub>1</sub>) において、  $B$  は 3 値のホウ素原子であり、  $Q_1$  ~  $Q_3$  はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素で 2 置換されたアミノ基であり、それらは同じであっても異なっていても良い。好ましい  $Q_1$  ~  $Q_3$  はハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基が例示される。

(B<sub>1</sub>) の具体例としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、ト

リス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が例示されるが、  
5 好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランが例示される。

式 :  $Z^+ (B Q_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表されるホウ素化合物 ( $B_2$ ) において、 $Z^+$  は無機または有機のカチオンであり、 $B$  は 3 個のホウ素原子であり、 $Q_1 \sim Q_4$  は上記の ( $B_1$ ) における  $Q_1 \sim Q_3$  と同様のものが例示される。  
。

10 式 :  $Z^+ (B Q_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表される化合物において、無機のカチオンである  $Z^+$  としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである  $Z^+$  としては、トリフェニルメチルカチオンなどが例示される。 $(B Q_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  としては、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (2, 2, 4-トリフルオロフェニル) ボレート、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどが例  
15 示される。  
20

式 :  $Z^+ (B Q_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表される化合物の具体例としては、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、銀テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルメチルテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ボレートなどを挙げることができるが、好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートが示される。  
25

また、式 :  $(L-H)^+ (B Q_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表されるホウ素化合

物 ( $B_3$ ) において、L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$  はブレンステッド酸であり、B は 3 値のホウ素原子であり、 $Q_1 \sim Q_4$  は上記の ( $B_1$ ) における  $Q_1 \sim Q_3$  と同様のものが例示される。

式:  $(L-H)^+ (BQ_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表される化合物において、ブレンステッド酸である  $(L-H)^+$  には、トリアルキル置換アンモニウム、 $N, N$ -ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  には、前記と同様のものが例示される。

式:  $(L-H)^+ (BQ_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表される化合物の具体的としては、トリエチルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリ (ノルマルブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリ (ノルマルブチル) アンモニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ポレート、 $N, N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、 $N, N$ -ジエチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、 $N, N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス (3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル) ポレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレートなどを挙げができるが、好ましくは、トリ (ノルマルブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート、 $N, N$ -ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート等が例示される。

各触媒成分の使用量は、化合物 (A) / 遷移金属錯体 (1) のモル比が、

通常、0.1～1000で、好ましくは5～2000、化合物（B）／遷移金属錯体（1）のモル比が通常、0.01～100で、好ましくは0.5～10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。

各触媒成分を溶液状態で使う場合の濃度については、遷移金属錯体（1）が  
5 、通常、0.0001～5ミリモル／リットルで、好ましくは、0.001  
～1ミリモル／リットル、化合物（A）が、Al原子換算で、通常、0.0  
1～500ミリモル／リットルで、好ましくは、0.1～100ミリモル／  
リットル、化合物（B）は、0.0001～5ミリモル／リットルで、好ま  
しくは、0.001～1ミリモル／リットルの範囲にあるように、各成分を  
10 用いることが望ましい。

本発明において、重合に使用するモノマーは、炭素原子数2～20個から  
なるオレフィン、ジオレフィン等のいずれをも用いることができ、同時に2  
種類以上のモノマーを用いることもできる。かかるモノマーを以下に例示す  
るが、本発明は下記化合物に限定されるものではない。かかるオレフィンの  
15 具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキ  
セン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、5-メ  
チル-2-ペンテン-1、ビニルシクロヘキセン等が例示される。

ジオレフィン化合物としては、炭化水素化合物の共役ジエン、非共役ジエン  
が挙げられ、かかる化合物の具体例としては、非共役ジエン化合物の具体例  
20 として、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペントジ  
エン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、  
4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、  
7-メチル-1,6-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、  
ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチル-2-  
25 ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1,  
5-シクロオクタジエン、5,8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン  
等が例示され、共役ジエン化合物の具体例としては、1,3-ブタジエン、  
イソブレン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,3-シク  
ロオクタジエン、1,3-シクロヘキサジエン等を例示することができる。

共重合体を構成するモノマーの具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンとブテン-1、エチレンとヘキセン-1、プロピレンとブテン-1等、およびそれらにさらに5-エチリデン-2-ノルボルネンを用いる組み合わせ等が例示されるが、本発明は、上記化合物に限定されるものではない  
5 。

本発明では、モノマーとして芳香族ビニル化合物も用いることができる。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o, p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が例示される。

重合方法も、特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又はメチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素を溶媒として用いる溶媒重合、又はスラリー重合、ガス状のモノマー中の気相重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらでも可能である。

重合温度は、-50℃～200℃の範囲をとり得るが、特に、-20℃～100℃程度の範囲が好ましく、重合圧力は、常圧～6 MPa (60 kg/cm<sup>2</sup> G) が好ましい。重合時間は、一般的に、目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜選定されるが、1分間～20時間の範囲をとることができる。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

## 25 実施例

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、実施例におけるポリマーの性質は、下記の方法により測定した。

[分子量および分子量分布]

R a p i d G P C を用いて以下の条件により測定した。

送液装置 : (LCポンプ) G i l s o n 社製

M o d e l 3 0 5 (ポンプヘッド 2 5 . S C)

カラム : P o l y m e r L a b o r a t o r i e s (P L) 社製

5 P L g e l M i x e d - B 1 0  $\mu$ m

7.5mm  $\phi$   $\times$  300mm

移動相 : o-ジクロロベンゼン

溶解溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

流量 : 2 m l / 分

10 カラム温度 : 1 6 0  $^{\circ}$ C

検量線 : P L 社標準品 ポリスチレン (P S) 8 試料

(標準 P S 分子量) 5,000、10,050、28,500、65,500

185,400、483,000、1,013,000、3,390,000

#### [融点]

15 S A M M S (S e n s o r A r r a y M o d u l a r S y s t e m)

(S y m y x 社製) を用いて以下の条件により測定した。

測定モード : 热容量スペクトロスコピーによる融解温度測定

雾囲気ガス : 真空条件 ( $3.0 \times 10^{-4}$  Torr 以下)

温度プログラム : (スタート) 室温

20 (昇温速度) 約 5 0  $^{\circ}$ C / 分

(ホールド) 2 0 0  $^{\circ}$ C (0 分)

#### [M e 分岐]

I R (B r u k e r 社製 E Q U I N O X 5 5) を用いて以下の条件により測定した。

25 測定モード : 反射透過法 (鏡面にフィルム作成)

ブランク : 鏡面 (Air)

測定条件 : (分解能) 2 cm<sup>-1</sup>、(積算回数) 1 2 8 回、

(波長) 4 0 0  $\sim$  4 0 0 0 cm<sup>-1</sup>

合成例

## 実施例 1

[2, 2'-（フェニルホスフィド）ビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）クロミウムクロライドの合成]

NaH (0.20 g, 5.00 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (2.94 mL) に、0℃でビス（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）フェニルホスフィン (0.43 g, 1.00 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (3.91 mL) を滴下し、室温で3時間攪拌した。過剰のNaHを濾過することで除去し、濾液にCrCl<sub>3</sub> (THF)<sub>3</sub> (0.37 g, 1.00 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (2.94 mL) を0℃で滴下した。室温で10時間攪拌し溶媒を減圧留去後、トルエン (10.0 mL) を加え、不溶物を濾別した濾液を減圧留去することにより、2, 2'-（フェニルホスフィド）ビス（6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）クロミウムクロライドを緑色固体として定量的に得た。

MSスペクトル (EI) 519 (M<sup>+</sup>)

15

## 実施例 2

[ビス（2-メトキシメトキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）（tert-ブチル）ホスフィンの合成]

2-tert-ブチル-1-メトキシメトキシ-4-メチルベンゼン (4.17 g, 20 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (28.1 mL) に、0℃でn-ブチルリチウム 1.57 M ヘキサン溶液 (15.3 mL) を滴下し、室温まで昇温し1時間攪拌した。反応混合液に0℃にて、tert-ブチルジクロロホスフィン (1.75 g, 11.0 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (18.8 mL) を滴下し、室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去後、トルエン (20.0 mL) を加え、不溶物を濾別した後、濾液を減圧下で濃縮することにより、ビス（2-メトキシメトキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）（tert-ブチル）ホスフィンを黄色液体として定量的に得た。

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 1.30 (d, J=12.4 Hz, 9 H), 1.

5.1 (18 H)、2.12 (6 H)、3.52 (6 H)、5.46-5.7  
 2 (4 H)、7.16 (2 H)、7.30 (2 H)  
<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -4.2

### 5 実施例 3

[ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(tert-ブチル)ホスフィンの合成]

ビス(2-メトキシメトキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(tert-ブチル)ホスフィン(1.01 g, 2 mmol)の酢酸エチル/メタノール=1/1溶液(60 mL)に、室温でアセチルクロライド(0.79 g, 10.0 mmol)を加え室温で15時間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(tert-ブチル)ホスフィンを淡黄色固体として定量的に得た。

15 <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ 1.31 (9 H)、1.44 (18 H)、2.3  
 6 (6 H)、7.32 (2 H)、7.49 (2 H)

<sup>31</sup>P NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ -2.3

### 実施例 4

20 [2,2'-(tert-ブチルホスフィド)ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)クロミウムクロライドの合成]

NaH(0.18 g, 4.43 mmol)のテトラヒドロフラン溶液(2.70 mL)に、0°Cでビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)(tert-ブチル)ホスフィン(0.40 g, 0.89 mmol)のテトラヒドロフラン溶液(3.60 mL)を滴下し、室温で3時間攪拌した。過剰のNaHを濾過することで除去し、濾液にCrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>(0.33 g, 0.89 mmol)のテトラヒドロフラン溶液(2.70 mL)を0°Cで滴下した。室温で10時間攪拌し溶媒を減圧留去後、トルエン(10.0 mL)を加え、不溶物を濾別した濾液を減圧留去する

ことにより、2, 2'- (tert-ブチルホスフィド) ビス (2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロミウムクロライドを緑色固体として、381. 1 mg 得た。

MSスペクトル (E I) 499 (M-1)

5

### 実施例 5

#### 重合

23.5 mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5. 0 mL を仕込み、40 °C で安定させた後、エチレンを 0. 60 MPa まで加圧し安定させた。こ  
10 こに、メチルアルミノキサン (100 μmol) 、2, 2'- (フェニルホスフ  
ィド) ビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロミウムク  
ロライド (0. 10 μmol) を加え、30 分間重合させた。重合の結果、  
ポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.08 \times 10^7$  g 製  
造した。

15

### 実施例 6

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン  
溶液 (40 μL、1. 0 M、関東化学) およびペンタフルオロフェニルボラン  
(0. 30 μmol) を用いた以外は実施例 5 と同様に重合を行った。重合  
20 の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $4.00 \times 10^6$  g 製  
造した。

### 実施例 7

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン  
25 溶液 (40 μL、1. 0 M、関東化学) およびジメチルアニリニウムテトラキ  
ス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0. 30 μmol) を用いた以外  
は実施例 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 m  
ol 当たり、1 時間当たり、 $1.70 \times 10^7$  g 製造した。

## 実施例 8

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L, 1.0 M、関東化学) およびトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は

5 実施例 5 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol 1 当たり、1時間当たり、 $7.72 \times 10^7$  g 製造した。

## 実施例 9

23.5mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (5

10  $\mu$ L) を仕込み、40 °C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン (100  $\mu$ mol)、2, 2'-  
- (フェニルホスフィド) ビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロミウムクロライド (0.10  $\mu$ mol) を加え、30 分間重合した。  
重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) =  $2.33 \times 10^6$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.0、融点 ( $T_m$ ) = 117.7 °C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 9  
15 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $1.11 \times 10^7$  g 製造した。

## 実施例 10

20 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L, 1.0 M、関東化学) およびペンタフルオロフェニルボラン (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例 9 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) =  $1.19 \times 10^4$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.9、融点 ( $T_m$ ) = 112.9 °C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 8 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $7.40 \times 10^6$  g 製造した。

## 実施例 11

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン

溶液 (40  $\mu$ L, 1.0 M、関東化学) およびジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例 9 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) = 9.74  $\times 10^3$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.0、融点 ( $T_m$ ) = 120.4°C 5 、M<sub>e</sub> 分岐が 1000 炭素あたり 14 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $4.72 \times 10^7$  g 製造した。

### 実施例 1 2

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン 10 溶液 (40  $\mu$ L, 1.0 M、関東化学) およびトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例 9 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) = 2.71  $\times 10^3$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 4.6、融点 ( $T_m$ ) = 121.5°C、M<sub>e</sub> 分岐が 1000 炭素あたり 17 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり 15 、1 時間当たり、 $5.82 \times 10^7$  g 製造した。

### 実施例 1 3

23.5mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (5 0  $\mu$ L) を仕込み、70°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加 20 圧し安定させた。ここに、ペンタフルオロフェニルボラン (0.30  $\mu$ mol) および 2,2'- (フェニルホスフィド) ビス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロミウムクロライド (0.10  $\mu$ mol) を加え、3 0 分間重合した。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) = 3.3  $\times 10^3$ 、分子量分 25 布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.8、融点 ( $T_m$ ) = 131. °C、M<sub>e</sub> 分岐が 1000 炭素あたり 4 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $2.06 \times 10^7$  g 製造した。

### 実施例 1 4

23.5mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL を仕込み、40°C

で安定させた後、エチレンを0. 60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン（100  $\mu\text{mol}$ ）を仕込み、次いでビス（2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル）フェニルホスフィン（0. 20  $\mu\text{mol}$ ）とCrCl<sub>3</sub>（THF）<sub>3</sub>（0. 20  $\mu\text{mol}$ ）とを25°Cで5一分間混合させたトルエン溶液を加え、30分間重合した。重合の結果、ポリマーをクロミウム1 mol当たり、1時間当たり、 $1.00 \times 10^5$  g製造した。

#### 実施例 1 5

10 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40  $\mu\text{L}$ 、1. 0 M、関東化学）およびペンタフルオロフェニルボラン（0. 30  $\mu\text{mol}$ ）を用いた以外は実施例14と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム1 mol当たり、1時間当たり、 $8.10 \times 10^6$  g製造した。

15

#### 実施例 1 6

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40  $\mu\text{L}$ 、1. 0 M、関東化学）およびジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0. 30  $\mu\text{mol}$ ）を用いた以外は実施例14と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム1 mol当たり、1時間当たり、 $1.29 \times 10^7$  g製造した。

#### 実施例 1 7

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液（40  $\mu\text{L}$ 、1. 0 M、関東化学）およびトリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（0. 30  $\mu\text{mol}$ ）を用いた以外は実施例14と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム1 mol当たり、1時間当たり、 $4.87 \times 10^7$  g製造した。

## 実施例 18

23.5mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0mL を仕込み、40℃で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン (100 μmol) を仕込み、次いでビス (2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) フェニルホスフィン (0.40 μmol) と  $\text{CrCl}_3$  (THF)<sub>3</sub> (0.20 μmol) とを 25℃で一分間混合させたトルエン溶液を加え、30分間重合させた。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol当たり、1時間当たり、 $1.00 \times 10^5$  g 製造した。

10

## 実施例 19

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL、1.0M、関東化学) およびペンタフルオロフェニルボラン (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 18 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol当たり、1時間当たり、 $9.80 \times 10^6$  g 製造した。

## 実施例 20

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL、1.0M、関東化学) およびジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 18 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol当たり、1時間当たり、 $1.41 \times 10^7$  g 製造した。

25 実施例 21

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40 μL、1.0M、関東化学) およびトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 18 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol

当たり、1時間当たり、 $7.98 \times 10^7$  g 製造した。

### 実施例 2 2

23.5mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0mL を仕込み、4  
5 0 °C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。こ  
こに、メチルアルミノキサン (100 μmol)、2,2'-*(tert*-ブチ  
ルホスフィド) ビス (2-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロ  
ミウムクロライド (0.10 μmol) を加え、30分間重合した。重合の  
結果、ポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $1.33 \times 10$   
10  $^7$  g 製造した。

### 実施例 2 3

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン  
溶液 (40 μL, 1.0 M, 関東化学) およびペンタフルオロフェニルボラン  
15 (0.30 μmol) を用いた以外は実施例 2 2 と同様に重合を行った。重  
合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1時間当たり、 $1.00 \times$   
 $10^5$  g 製造した。

### 実施例 2 4

20 メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン  
溶液 (40 μL, 1.0 M, 関東化学) およびジメチルアニリニウムテトラキ  
ス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μmol) を用いた以外  
は実施例 2 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1  
mol 当たり、1時間当たり、 $2.12 \times 10^7$  g 製造した。

25

### 実施例 2 5

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン  
溶液 (40 μL, 1.0 M, 関東化学) およびトリフェニルメチルテトラキス  
(ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30 μmol) を用いた以外は

実施例 2 2 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol当たり、1時間当たり、 $1.65 \times 10^8$  g 製造した。

### 実施例 2 6

5 23.5 mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0 mL、1-ヘキセン (50  $\mu$ L) を仕込み、40 °Cで安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン (100  $\mu$ mol) および 2, 2'- (tert-ブチルホスフィド) ピス (6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロミウムクロライド (0.10  $\mu$ mol) を加え、30 分間 10 重合させた。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) =  $7.30 \times 10^3$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.0、融点 ( $T_m$ ) = 114.5 °C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 32 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.11 \times 10^7$  g 製造した。

### 15 実施例 2 7

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M、関東化学) およびペンタフルオロフェニルボラン (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例 2 6 と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $1.00 \times 10^5$  g 製造した。

### 実施例 2 8

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0 M、関東化学) およびジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例 2 6 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) =  $9.0 \times 10^3$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.7、融点 ( $T_m$ ) = 117.7 °C、Me 分岐が 1000 炭素あたり 23 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $2.77 \times 10^7$  g 製造した。

### 実施例 29

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0M、関東化学) およびトリフェニルメチルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例 26 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) = 8.30  $\times 10^3$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.7、融点 ( $T_m$ ) = 116.6°C、M<sub>e</sub> 分岐が 1000 炭素あたり 20 であるポリマーをクロミウム 1 mol当たり、1 時間当たり、 $1.59 \times 10^8$  g 製造した。

10

### 実施例 30

23.5mL のオートクレーブに窒素下で、トルエン 5.0mL、1-ヘキセン (50  $\mu$ L) を仕込み、70°C で安定させた後、エチレンを 0.60 MPa まで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン (100  $\mu$ mol) および 2,2'-*tert*-ブチルホスフィド ビス (6-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ) クロミウムクロライド (0.10  $\mu$ mol) を加え、30 分間重合させた。重合の結果、ポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $9.00 \times 10^5$  g 製造した。

20 実施例 31

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L、1.0M、関東化学) およびジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例 30 と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) = 4.00  $\times 10^3$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.5、融点 ( $T_m$ ) = 122.1°C、M<sub>e</sub> 分岐が 1000 炭素あたり 27 であるポリマーをクロミウム 1 mol 当たり、1 時間当たり、 $4.10 \times 10^6$  g 製造した。

### 実施例 32

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L, 1.0 M、関東化学) およびトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例30と同様に重合を行った。重合の結果、分子量 ( $M_w$ ) = 6.50  $\times 10^3$ 、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.53、融点 ( $T_m$ ) = 123.1  $^{\circ}$ C、M<sub>e</sub>分岐が1000炭素あたり15であるポリマーをクロミウム1mol当たり、1時間当たり、 $4.87 \times 10^7$  g 製造した。

### 実施例33

23.5mLのオートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン (50  $\mu$ L) を仕込み、130  $^{\circ}$ Cで安定させた後、エチレンを0.60 MPaまで加圧し安定させた。ここに、メチルアルミノキサン (100  $\mu$ mol) および2,2'-(tert-ブチルホスフィド)ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)クロミウムクロライド (0.10  $\mu$ mol) を加え、30分間重合させた。重合の結果、ポリマーをクロミウム1mol当たり、1時間当たり、 $5.00 \times 10^5$  g 製造した。

### 実施例34

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L, 1.0 M、関東化学) およびジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例33と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム1mol当たり、1時間当たり、 $3.00 \times 10^5$  g 製造した。

### 実施例35

メチルアルミノキサンの代わりに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (40  $\mu$ L, 1.0 M、関東化学) およびトリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート (0.30  $\mu$ mol) を用いた以外は実施例33と同様に重合を行った。重合の結果、ポリマーをクロミウム1mol

当たり、1時間当たり、 $6.00 \times 10^5$  g 製造した。

#### 比較例1

23.5mLのオートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mLを仕込み、40°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(40μL、1.0M、関東化学)、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.30μmol)および2,2'-(フェニルホスフィド)ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)(テトラヒドロフラン)チタニウムジクロライド(0.10μmol)を加え、30分間重合させた。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり $1.30 \times 10^6$  g 製造した。

#### 比較例2

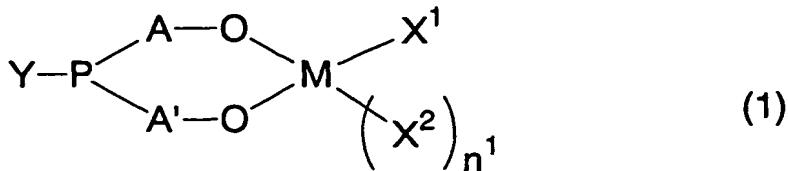
23.5mLのオートクレーブに窒素下で、トルエン5.0mL、1-ヘキセン(50μL)を仕込み、40°Cで安定させた後、エチレンを0.60MPaまで加圧し安定させた。ここに、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(40μL、1.0M、関東化学)、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(0.30μmol)および2,2'-(フェニルホスフィド)ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)(テトラヒドロフラン)チタニウムジクロライド(0.10μmol)を加え、30分間重合させた。重合の結果、ポリマーをチタニウム1mol当たり、1時間当たり、 $7.00 \times 10^5$  g 製造した。

#### 25 産業上の利用可能性

本発明により得られる遷移金属錯体を、触媒成分として用いることにより、良好な触媒活性でポリオレフィンを製造することができる。

## 請求の範囲

### 1. 式 (1)



(式中、Mは元素の周期律表の第6族の元素を示し、

5 A および A' は同一または相異なり、

置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 18 のフェニレン基、

置換もしくは無置換の炭素原子数10～20のナフチレン基または

置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシ

墓であり、

10 シ基であり、

Yは置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル

15 基を示し、

$X^1$  および  $X^2$  は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基または

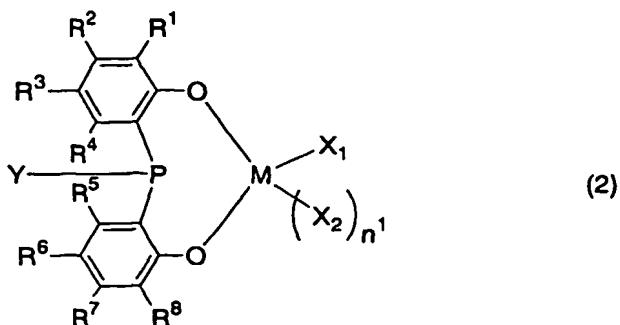
炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で 2 置換されたアミノ基を示し、 $n^1$  は 0 ~ 3 の整数である。)

## 25 で示される遷移金属錯体。

2. A および A' の少なくともどちらかが、置換もしくは無置換の炭素原

子数 6 ~ 20 のフェニレン基である請求項 1 に記載の遷移金属錯体。

3. 式 (1) で示される化合物が、式 (2)



(式中、Mは元素の周期律表の第6族の元素を示し、

5 Yは置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルキル基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数7~20のアラルキル基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数6~20のアリール基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数1~20の炭化水素で置換されたシリル  
 基を示し、

10 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、同一または相  
 異なり、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、  
 炭素原子数1~10のアルコキシリル基、または  
 炭素原子数1~20の炭化水素で置換されたシリル基を示し、  
 X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、  
 15 置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルキル基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数7~20のアラルキル基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数6~20のアリール基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数1~10のアルコキシリル基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数7~20のアラルキルオキシリル基、  
 20 置換もしくは無置換の炭素原子数6~20のアリールオキシリル基または  
 炭素原子数1~20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示し、  
 n<sup>1</sup>は0~3の整数である。)  
 で示される化合物である請求項1に記載の遷移金属錯体。

4. Yが、置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基または置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基である請求項1から3のいずれかに記載の遷移金属錯体。

5. Mがクロム原子である請求項1から4のいずれかに記載の遷移金属錯体。

6. 請求項1から5のいずれかに記載の遷移金属錯体および下記化合物(A)を組合させてなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

化合物(A)：下記化合物(A<sub>1</sub>)～(A<sub>3</sub>)のいずれか、あるいはそれらの2つ以上の混合物

10 (A<sub>1</sub>)：式  $(E_1)_a A_1 (Z')_{(3-b)}$  で示される有機アルミニウム化合物、

(A<sub>2</sub>)：式  $\{-A_1(E_1)-O-\}_n$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン、

15 (A<sub>3</sub>)：式  $(E_3) \{-A_1(E_3)-O-\}_n A_1(E_3)_c$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(式中、E<sub>1</sub>～E<sub>3</sub>は同一または相異なり、炭素原子数1～8の炭化水素基を示し、Z'は同一または相異なり、水素原子またはハロゲン原子を示し、aは1、2または3を、bは2以上の整数を、cは1以上の整数を表す。)

7. さらに下記化合物(B)を組合せてなることを特徴とする請求項6に記載のオレフィン重合用触媒。

化合物(B)：下記化合物(B<sub>1</sub>)～(B<sub>3</sub>)のいずれか、あるいはそれらの2つ以上の混合物

(B<sub>1</sub>)：式  $BQ_1 Q_2 Q_3$  で表されるホウ素化合物、

(B<sub>2</sub>)：式  $Z^+ (BQ_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表されるホウ素化合物、

25 (B<sub>3</sub>)：式  $(L-H)^+ (BQ_1 Q_2 Q_3 Q_4)^-$  で表されるホウ素化合物

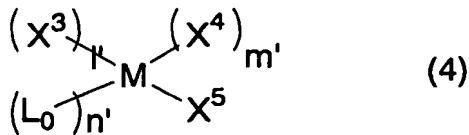
(式中、Bは3価のホウ素原子であり、Q<sub>1</sub>～Q<sub>4</sub>は同一または相異なり、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたシリル基

、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基または炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で 2 置換されたアミノ基を示し、Z<sup>+</sup>は無機または有機のカチオンを表し、L は中性ルイス塩基を表す。)

8. 遷移金属錯体が、式 (3) :



5 (式中、A および A' は同一または相異なり、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 18 のフェニレン基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 10 ~ 20 のナフチレン基または  
置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリレ  
10 ン基であり、  
Y は置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリル  
15 基を表わす。)  
で示される化合物と、式 (4)



(式中、M は元素の周期律表の第 6 族の元素を示し、  
20 X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup> および X<sup>5</sup> は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、  
置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキルオキシ基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリールオキシ基または  
 炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で 2 置換されたアミノ基を示し、  
 L<sub>0</sub> はエーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、またはオレフィンであ  
 5 る中性配位子を示し、1'、m' および n' はそれぞれ独立して 0 ~ 2 の整  
 数を示す。)

で示される遷移金属化合物とを反応させて得られる反応生成物である請求項  
 6 または 7 に記載のオレフィン重合用触媒。

9. 式 (3) で示される化合物と式 (4) で示される遷移金属化合物との  
 10 モル比が、1 : 0. 1 から 1 : 10 である請求項 8 に記載のオレフィン重合  
 用触媒。

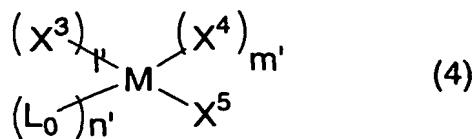
10. 請求項 6 から 9 のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒を用いて  
 オレフィンを重合反応させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法  
 。

15 11. 式 (3) :



(式中、A および A' は同一または相異なり、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 18 のフェニレン基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 10 ~ 20 のナフチレン基または  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリレ  
 ン基であり、Y は置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、  
 置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素で置換されたシリル  
 25 基を表わす。)

で示される化合物と、式 (4)



(式中、Mは元素の周期律表の第6族の元素を示し、

X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>およびX<sup>5</sup>は同一または相異なり、水素原子、ハロゲン原子、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキル基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリール基、

置換もしくは無置換の炭素原子数1～10のアルコキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基、

置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基または

炭素原子数1～20の炭化水素で2置換されたアミノ基を示し、

L<sub>0</sub>はエーテル、スルフィド、アミン、ホスフィン、またはオレフィンである中性配位子を示し、l'、m'およびn'はそれぞれ独立して0～2の整数を示す。)

で示される遷移金属化合物とを反応させることを特徴とする請求項1に記載の式(1)で示される遷移金属錯体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13169

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07F9/50, 11/00, C08F4/646

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07F9/50, 11/00, C08F4/646

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4115318 A (National Petro Chemicals Corp.), 19 September, 1978 (19.09.78), & JP 54-4293 A & GB 1575786 A	1-11
A	US 5585510 A (The B.F. Goodrich Co.), 17 December, 1996 (17.12.96), & JP 8-176281 A	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
21 January, 2004 (21.01.04)Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C07F9/50, 11/00, C08F4/646

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C07F9/50, 11/00, C08F4/646

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4115318 A (National Petro Chemicals Corporation) 1978.09.19 & JP 54-4293 A & GB 1575786 A	1~11
A	US 5585510 A (The B. F. Goodrich Company) 1996.12.17 & JP 8-176281 A	1~11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.01.2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443